




(5)

**MANUFACTURE OF HETEROCYCLIC AROMATIC OLIGOCARBONATE HAVING
DIPHENOL CARBONATE TERMINAL GROUP AND MANUFACTURE OF
THERMOPLASTIC HIGH MOLECULAR HETEROCYCLIC AROMATIC
COPOLYCARBONATE**

Patent number: JP56110723
Publication date: 1981-09-02
Inventor: HAARARUTO MEDEMU; MANFURETSUDO
SHIYURETSUKENBERU; RORUFU DAIN; BEANAA
NUUBERUTONE; HANSU RUUDORUFU
Applicant: BAYER AG
Classification:
- international: C08G64/02; C08G64/16; C08G64/30; C08L69/00;
C08G64/00; C08L69/00; (IPC1-7): C07D493/04;
C08G63/62; C08L69/00
- european: C08G64/02B; C08G64/16B; C08G64/30D; C08L69/00
Application number: JP19810008065 19810123
Priority number(s): DE19803002762 19800126

Also published as:

 EP0033089 (A2)
 EP0033089 (A3)
 DE3002762 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP56110723

Abstract of corresponding document: **EP0033089**

Heterocyclic-aromatic oligocarbonates, their preparation, their use in the manufacture of high-molecular-weight heterocyclic-aromatic copolycarbonates, high-molecular-weight thermoplastic, heterocyclic-aromatic copolycarbonates, and blends of these copolycarbonates with other thermoplastics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

5

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56-110723

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 63/62
C 07 D 493/04
C 08 L 69/00
識別記号
1 0 1
庁内整理番号
6505-4 J
7306-4 C
7823-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月2日
発明の数 7
審査請求 未請求

(全 16 頁)

⑭ ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法、並びにそれからの熱可塑性高分子量複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法

⑯ 特 願 昭56-8065

⑰ 出 願 昭56(1981)1月23日

優先権主張 ⑱ 1980年1月26日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P3002762.4

㉑ 発 明 者 ハーラルト・メデム
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・ブツシュユトラ
ーセ167

㉒ 発 明 者 マンフレッド・シュレッツケンベ

ルク

ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・デルペルホーフシュユトラーセ15

㉓ 発 明 者 ロルフ・ダイン

ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト・デスパーティネスシュユトラーセ30

㉔ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

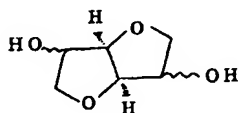
明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法、並びにそれからの熱可塑性高分子量複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 式 (I)

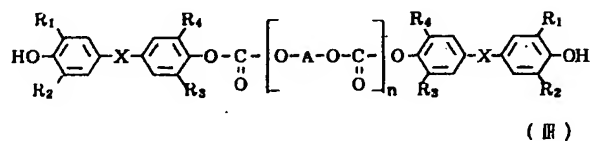


の複素環式ジオール、炭酸ビスアリールエステル及びジフェノールを、適宜触媒も使用して、100~280℃の間の温度においてそして200~0.1 mmHgの間の減圧下で、一緒に反応させ、ここで1モルの複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用にnモルのジオールI、mモルのジフ

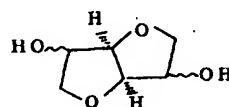
エノール及びpモルの炭酸ビスアリールエステルを使用し、nは1~80の数の値であり、mは2~5であり、そしてpは少なくともn+1であるが多くとも(n+m)-1であることを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法に従って得られた、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法に従って得られた、理想式 (II)

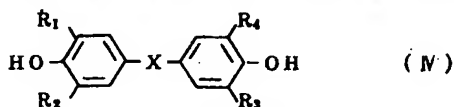


[式中、Aは式 (I)]



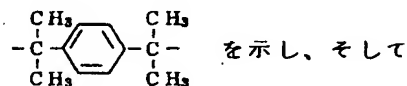
(I)

の複素環式ジオールの2価の基であり、 n は1~80の数であり、そして末端基は式(N)



のジフェノールの残基であり、

ここでXはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリアル、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリアル)₂、例えば-C(C₆H₅)₂、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は



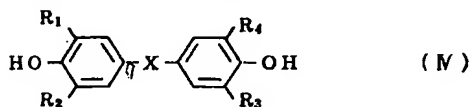
R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、Cl又はBrを示す]

のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

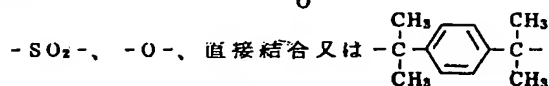
ボネート中の複素環式ポリカーボネートの希望する含有量により決定されることを特徴とする、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造方法。

6. 特許請求の範囲第5項に記載の方法により製造されたコポリカーボネート。

7. 他のジフェノールが、式(N)

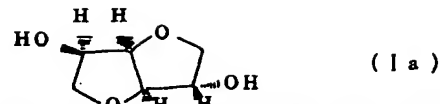


[式中、XはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリアル、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリアル)₂、例えば-C(C₆H₅)₂、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は



であり、そして

4. Aが式(Ia)



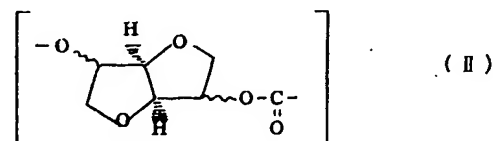
を示し、そして n が2~40の間である、特許請求の範囲第3項記載のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート。

5. 特許請求の範囲第2項又は第3項又は第4項に記載のジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートを、ホスゲン又はCOBr₂及び適宜他のジフェノールと、公知の相境界方法により、不活性有機溶媒及びアルカリ性水溶液からなる液体混合物中で、0℃~80℃の間の温度において、9~14の間のpH値において、重縮合反応させ、ここで複素環式-芳香族オリゴカーボネート対他のジフェノールの重量比は高分子量の複素環式-芳香族コポリカー

R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、Cl又はBrを示す]

の化合物である、特許請求の範囲第5項記載の方法。

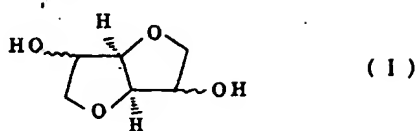
8. 特許請求の範囲第5項又は第7項に従って得られた、ポリカーボネート分子中のカーボネート構造単位の総モル量を基にして0.1~95モル%の、式(II)



のヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3,6-ジオールのカーボネート構造単位を含有している、高分子量の熱可塑性複素環式-芳香族コポリカーボネート。

9. 特許請求の範囲第8項記載のコポリカーボネートと他の熱可塑性物からなる組成物。

本発明は、構造式 (I)



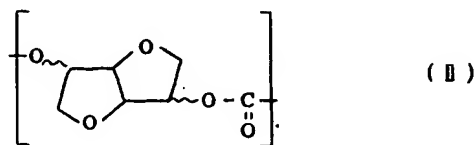
を有する複素環式ジオール及び芳香族ジフェノールをジフェニルカーボネートと一反応段階で反応させて複素環式-芳香族オリゴカーボネートを生成し、フェノールを分離することを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法に関するものである。

本発明はさらに、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート、及び熱可塑性の高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートを製造するためのその使用にも関する。

特許出願 P 2 8 2 7 3 2 5 8 (LeA 1 8 8 1 9) に従うと、ジフェノールカーボネート末端基を有する脂肪族-芳香族オリゴカーボネートはエステル交換方法により、脂肪族ジオール、炭酸ビスアリールエステル (例えばジフェニルカーボネート) 及びジフェノールを共反応させることにより得られる。この方法では、共縮合反応の生成物は脂肪族及び芳香族の OH 末端基を有するポリカーボネートの不規則的混合物ではないが、脂肪族ジオールの選択的縮合が最初に生じる。ジフェノールは反応の終了時にのみ関与し、そしてオリゴカーボネートの鎖端と結合して、芳香族 OH 末端基を形成する。第二級 OH 基だけを有する式 (I) の複素環式ジオールが同じ方法でジフェノール及びジフェニルカーボネートと対応する方法で反応するということは決して予測できなかつた。

本発明は、式 (I) の複素環式ジオール、炭酸ビ

本発明はまた、ポリカーボネート分子中のカーボネート構造単位の総モル量に基づいて 0.1 ~ 95 モル % の、好適には 5 ~ 95 モル % の、そして特に 50 ~ 90 モル % の、式 (II)

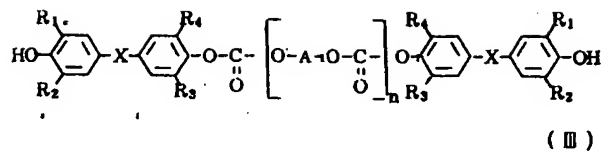


のヘキサヒドロフロロ (3,2-b)-フラン-3,6-ジオールから得られたカーボネート構造単位を含有している高分子量の熱可塑性コポリカーボネートにも関するものである。

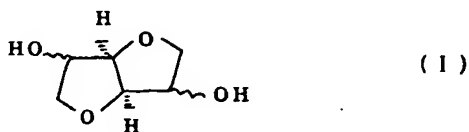
ヒドロキシル末端基を有するオリゴカーボネートの製造は原則的には公知である。ドイツ公告明細書 1,915,908 に従うと、ヒドロキシル末端基を有する脂肪族オリゴカーボネートはエステル交換により、脂肪族ジオールをジフェニルカーボネートと反応させることにより製造できる。ドイ

スアリールエステル (例えばジフェニルカーボネート) 及びジフェノール (例えばビスフェノール A) を、適宜触媒を用いて、100 ~ 280 °C の間の温度及び 200 ~ 0.1 mmHg の間の減圧下において、共反応させることを特徴とする、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造方法に関する。該方法は、1モルの複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用に n モルのジオール I、m モルのジフェノール及び p モルの炭酸ビスアリールエステルを使用することにより特徴づけられており、そして n は 1 ~ 80 の、好適には 2 ~ 40 の、数であり、m は 2 ~ 5 の間の数であり、p は少なくとも n + 1 であるが多くの (n + m) - 1 である。

生成したオリゴカーボネートは例えば下記の理想式 (III)



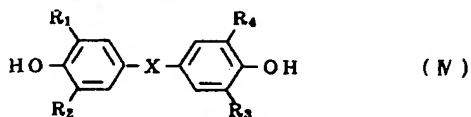
〔式中、Aは式(1)〕



の複素環式ジオールの2価の基であり、

nは1~80の、好適には2~40の、数を示し、

ここで末端基は式(N)



のジフェノールから誘導され、

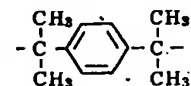
XはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリール、例

触媒は、使用する反応混合物の総重量に関して0.0001~1重量%の、好適には0.001~0.1重量%の、間の量で使用される。

本発明に従う方法は、複素環式ジオール及び芳香族ジフェノールと炭酸ビスアリールエステルとの重縮合を100~280℃の、好適には120~250℃の間の温度においてそして200mmHg.~0.1mmHg.の間の減圧下で、反応中に遊離したフェノールの約99.9%が蒸留されるまで行なうことにより特徴づけられている。複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用の上記のエステル交換方法の反応時間は、反応温度、圧力並びに触媒の性質及び量に依存しており、1~50時間の間である。エステル交換は好適には溶媒の不存在下で行なわれる。

フェノールOH末端基の含有量はTiCl₄方法により測定でき、それは例えばMakr. Chem.

例えば-CH-C₆H₅、-C(アリール)₂、例えば-C(C₆H₅)₂、-C(=O)-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、直接結合又は



を示し、そして

R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、Cl又はBrを示す]

を有する。

本発明に従う複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造用の適当な触媒は、a)塩基、例えばアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、亜りん酸塩、アルコレート、フェノレートもしくはカルボキシレート、又は第三級アミン、或はb)遷移金属化合物、例えばテトラアルキルチタネート、ジアルキル錳化合物、Pb、Co、NiもしくはFeのカルボキシレート又はSbもしくはAsの酸化物である。

88、221頁以下(1965)中に記されている。複素環式-芳香族オリゴカーボネートの鎖端用に用いられるジフェノールの程度はそれにより決定できる。ピリジン中での無水酢酸を用いるアシル化及び生成した酢酸及び過剰の無水物のNaOHを用いる逆滴定によるOH数の測定は、脂肪族及びフェノール系の両方のヒドロキシル基の量を与える。下記の実施例中に示されている分子量Mn(数平均)は、OH数の測定により決定されたものである。

本発明に従う方法用に通している炭酸ビスアリールエステルは特に、式(V)



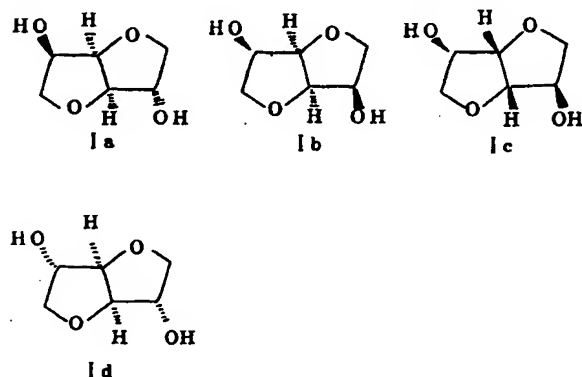
〔式中、Arは炭素数が6~18の直鎖された又は未置換のアリール基である〕

のものである。

これらの化合物の例は、ジフェニルカーボネート、アルキル置換されたジフェニルカーボネート、例えばジトリルカーボネート、ハロゲン置換されたジフェニルカーボネート、例えばジクロロフェニルカーボネート、ニトロ置換されたジフェニルカーボネート及びジナフチルカーボネートである。

本発明に従う、ジフェノールカーボネート末端基を有するオリゴカーボネート(Ⅲ)の製造用に適する式(Ⅰ)の複環式ジオールは、(3aR)-(3aR, 6ac)-ヘキサヒドロフロ-(3,2-b)-フラン-3c,6t-ジオール、すなわち1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール、1a、(3aR)-(3aR, 6ac)-ヘキサヒドロフロ-(3,2-b)-フラン-3t,6t-ジオール、すなわち1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール、1b、(3aS)-(3aR, 6ac)-ヘキサヒドロフロ-(3,2-b)-フラン-3c,6c

-ジオール、すなわち1,4;3,6-ジヒドロ-D-イジトール、1c、及び(3aR)-(3aR, 6ac)-ヘキサヒドロフロ-(3,2-b)-フラン-3c,6c-ジオール、すなわち1,4;3,6-ジアンヒドロ-L-イジトール、1dである。

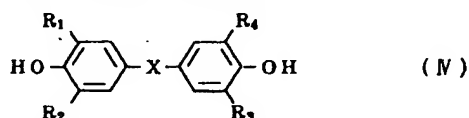


式1aのジオールが本発明の方法では特に好適である。

本発明に従って使用できるジオールは文献から公知であり、そして対応するヘキシトールから簡

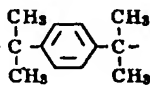
単な方法で、普通は酸を用いる処理により、得られる。数種のそれらの製造方法は、“パイルステインス・ハンドブツフ・デル・オルガ・ヘミイ(Beilsteins Handbuch der org. Chemie)”, 3及び4補、19/2巻、989頁以下に記されている。

オリゴカーボネート(Ⅲ)の製造用に必要な芳香族ジフェノールは、式(N)



〔式中、XはC₁~C₆-アルキレン、C₂~C₆-アルキリデン、C₆~C₁₀-シクロアルキレン、C₆~C₁₀-シクロアルキリデン、-CH-アリール、例えば-CH-C₆H₅、-C(アリール)₂、例えば-C(C₆H₅)₂、-C(=O)-、-S-、-SO-、

-SO₂-、-O-、直接結合又は



を示し、そして

R₁~R₄は独立してH、CH₃、C₂H₅、O-CH₃、

Cl又はBrを示す)

を有する。

本発明に従う適当なジフェノールの例は、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-アルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-シクロアルカン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-エーテル、ビス-(ヒドロキシフェニル)-ケトン、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホキッド、ビス-(ヒドロキシフェニル)-スルホン及びα,α'-ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン並びにそれらの核アルキル化された及び核ハロゲン化された誘導体である。これらの及び他の適当なジフェノールは、例えば米国特許明細書

3,0 2 8,3 6 5、2,9 9 9,8 3 5、3,1 4 8,1 7 2、
3,2 7 5,6 0 1、2,9 9 1,2 7 3、3,2 7 1,3 6 7、
3,0 6 2,7 8 1、2,9 7 0,1 3 1及び2,9 9 9,8 4 6
;ドイツ公開明細書1,5 7 0,7 0 3、2,0 6 3,0 5 0、
2,0 6 3,0 5 2、2,2 1 1,9 5 6及び2,2 1 1,9 5 7、
フランス特許明細書1,5 6 1,5 1 8並びに論文
“H. シュネル (Schne11)、ポリカーボネート
の化学及び物理、インターサイエンス・パブリッ
シヤース、ニューヨーク、1964”中に記され
ており、これらの全てを参照として記す。

好適なジフェノールは、例えば2,2-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフ
エノールA)、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-
4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビ
ス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)
-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4
-ヒドロキシフェニル)-プロパン、ビス-(4

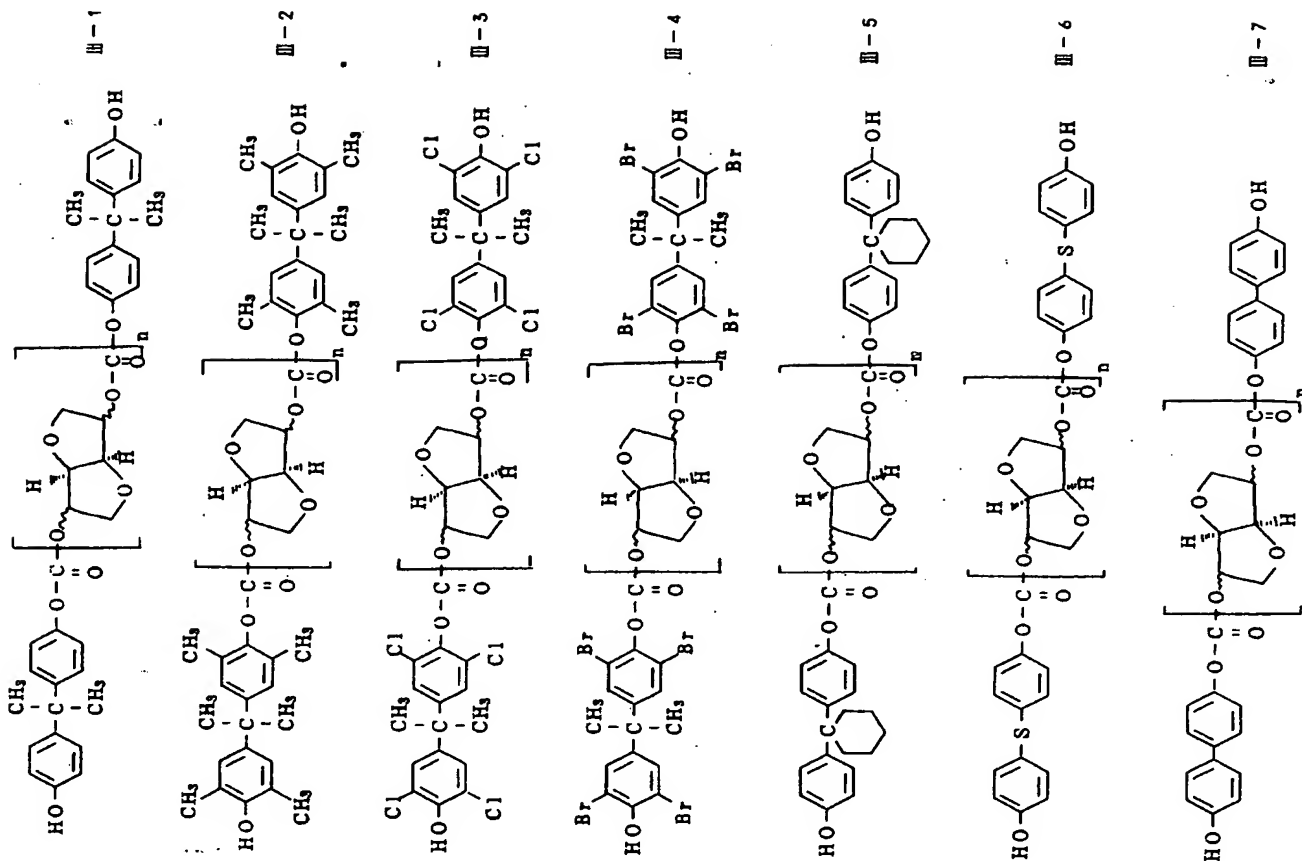
ルフイドである。

これらのジフェノールのいずれの混合物も使用
できる。式(III)において、nは1~80の、好適
には2~40の、整数を示す。

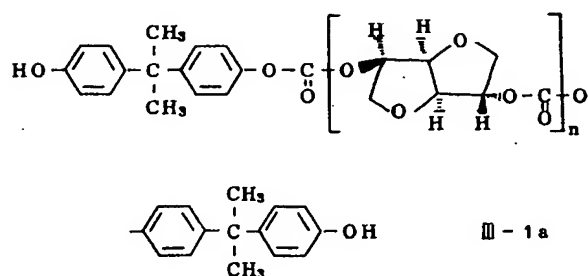
本発明に従うジフェノールカーボネート末端基
を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの
例は従つて理想式I-1~III-7のものである。

-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,4-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、
1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シク
ロヘキサン、 α,α' -ビス-(4-ヒドロキシフェ
ニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-スルフィド、ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-スルホン及び4,
4'-ジヒドロキシフェニルである。

特に好適なジフェノールは、例えば2,2-ビス-
(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビス
フェノールA)、2,2-ビス-(3,5-ジメチル
-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-
ビス-(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニ
ル)-プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブromo
-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、1,1-
ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキ
サン及びビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ス



理想式 III - 1 a



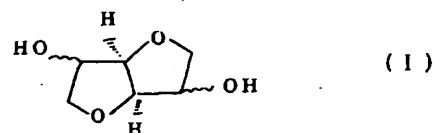
〔式中、n は 2 ~ 40 の数を示す〕

の複素環式芳香族オリゴカーボネートが特に好ましい。

本発明に従うジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートを、ポリウレタン又はポリエステル中に、ジイソシアネート又は脂肪族及び／又は芳香族ジカルボン酸誘導体との反応により、加えることができる。本発明に従うオリゴカーボネートは、公知の二相境界方法によるコポリカーボネートの製造における

出発用ビスフェノールとして特に適している。ジフェノールカーボネートブロック及びヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-ジオールカーボネートブロックを有する高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートがこのようにして得られる。

ジフェノールから得られるポリカーボネートは古くから知られている。それらは多くの価値ある性質を有しており、そのためそれらは工業技術にとつて欠くべからざる物質である。構造式 (I)



を有しそしてヘキシトールの脱水により簡単な方法で得られるヘキサヒドロ-フロ-(3,2-b)-フラン-3,6-ジオールを熱可塑性ポリカーボネート中へ加えることは、経済的観点からすると

非常に重要である。化学産業は、限られた天然資源からの原料物質の代りに希望により増量できる植物源の天然資源からの原料物質を使用することに興味をもっている。従つて、例えば石油及びそれから得られるジフェノールをでんぶん及びそれから得られる少糖類、ヘキシトールなどで置換することは経済的に有利である。例えば、ジフェノールより多量のソルビトールが入手可能である。

英国特許明細書 1,079,686 から、構造式(I)を有する複素環式ジオールから高分子量のポリエステル及びポリカーボネートを製造できることが知られている。しかしながら、これらの生成物、特にポリカーボネート、の工業的用途はまだ見出されていない。その理由はその不満足な性質である。従つて、1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトールは実際に英国特許明細書 1,079,686 の実施例 5 に従つて得られるが、このポリカーボ

そして不均質な生成物が生成する。

従つて、融解エステル交換方法は、天然産出物質を基にした(I)の複素環式ジオールを高分子量の熱可塑性コポリカーボネート中に加えるためには適さない。

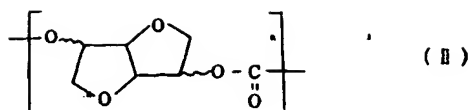
芳香族ポリカーボネートの好適な製造方法は、相境界方法である〔例えば H. シュネル(Schnell)、ポリカーボネートの化学及び物理、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1964、33頁以下、9~14頁参照〕。この方法では、アルカリ性水溶液中で1種もしくはそれより多いビスフェノールを強く攪拌しながら不活性溶媒例えば塩素化炭化水素と充分混合し、そしてホスゲンを通すことにより高分子量ポリカーボネートに転化する。しかしながら、式(I)の複素環式ジオールも使用するなら、高分子量のポリカーボネートは得られない。芳香族ビスフェノール及び複素環式ジオール

ネットは比較的高融点の交叉結合された部分を有しており、そしてこの不均質性のために不十分な機械的性質しか有していない。この方法で 1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - マンニトールを使用するなら、粉末状の結晶性組成物だけが得られる。

ポリカーボネートの公知の製造方法は融解エステル交換方法である。融解エステル交換方法により高分子量のポリカーボネートを得るためには、できる限り等モル量の、ジオール及びジフェノールから生じるOH当量及び使用する特定のカーボネート結合体から生じるアリアルカーボネート又はアルキルカーボネート当量を使用しなくてはならず、そしてエステル交換は反応の終了時に 300°C を越えるような反応温度で実施しなければならない。しかしながら、構造式(I)を有する複素環式ジオールも使用するなら、これらの条件下で必要な滞留時間中に分枝化が起き、CO₂が分離され、

ルの異なる反応性がその理由である。従つて、相境界ホスゲン化方法は、複素環式 - 芳香族コポリカーボネートの製造用には適さない。

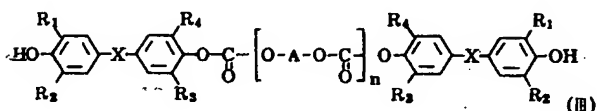
フラン - 3,6 - ジオール I をそれらのビスハロゲノ炭酸エステルの形で芳香族ジフェノールと二相境界縮合において反応させる方法がドイツ特許出願 P 2938464.3 (LeA 19901) 中に記されている。この方法の欠点は、使用するジヒドロキシ化合物の総モル量を基にして 50 モル% より多い式(I)のジオールを含有しているコポリカーボネートを製造できないことである。しかしながら、石油を基にした原料物質への非依存度が高まるにつれ、使用するジヒドロキシ化合物の総量中のジオール(I)の割合をさらに高めることが望ましい。さらに、フラン - 3,6 - ジオールブロックを有するコポリカーボネート、すなわち 2 種もしくはそれより多い式(II)



のカーボネート構造単位が互いに結合しているポリカーボネート、を合成することはできない。

ジヒドロキシ化合物の総モル量を基にして95重量%までの加えられた式(I)のジオールを含有している高分子量の複素環式-芳香族ポリカーボネートが、ジフェノールカーボネート末端基を有する上記の式(II)のオリゴカーボネートを相境界方法によりホスゲン又はCOBr₂と反応させる方法により製造できることを今見出した。

従つて、本発明は、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネート、特に式(III)



ポリカーボネートの製造方法にも関するものである。

本発明に従つて特に使用される式(III)のオリゴカーボネートは、有利には反応用の有機相中に溶解される。好適なオリゴカーボネートは、 $n < 40$ である式(III)のものである。 $n > 40$ であるオリゴカーボネートの場合には、高分子量のポリカーボネートを製造するためのホスゲンとの反応がゆつくりとしか生じない。式(IV)の別のジフェノールの反応を希望するなら、それらをアルカリ性の水相中に溶解することが有利である。

相境界方法の有機相用の適当な溶媒の例として、ハロゲン化された脂肪族及びハロゲン化された芳香族、例えばCH₂Cl₂、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、クロロブタンなど、が挙げられる。アルカリ性水相を製造するためにNaOH、KOH又はLiOH、好適にはNaOH、が使用され、

〔式中、A、X、n及びR₁～R₄は式(III)及び(IV)の化合物の融合に与えられている意味を有する〕

のものをホスゲン又はCOBr₂及び適宜他のジフェノール、特に式(IV)のもの、と公知の相境界方法により、不活性有機溶媒、特にハロゲン化炭化水素及びアルカリ性水溶液からなる液体の混合物中で、0℃～80℃の間の、好適には10℃～40℃の間の、温度において、9～14の間のpH値において、重縮合反応させ、ここで複素環式-芳香族オリゴカーボネート対他のジフェノールの重量比は高分子量の複素環式-芳香族ポリカーボネート中の複素環式ポリカーボネートの希望する含有量により決定されることを特徴とする、高分子量の複素環式-芳香族ポリカーボネートの製造方法にも関する。

従つて、本発明は高分子量の複素環式-芳香族

pH値は反応中9～14の間である。

重縮合反応用に使用される触媒は第三級脂肪族アミン、例えば炭素数が3～20のもの、例えばトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミンなど又は第四級脂肪族アンモニウム塩、例えば炭素数が4～30のもの、例えばテトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドなど、並びに第四級ホスホニウム塩及び第四級アルソニウム塩である。

フェノール類、例えばフェノール自身、アルキルフェノール、例えばクレゾールもしくはターシ

ヤリー-ブチルフエノール、特にp-ターシャリー-ブチルフエノール、及びハロゲン化されたフエノール、例えばp-ブロモフエノール、p-クロロフエノール、2,4,6-トリブロモフエノール及び2,4,6-トリクロロフエノールは普通の方法で鎖停止剤として作用する。製造しようとする本発明に従うコポリカーボネートの希望する分子量によるが、鎖停止剤は、オリゴカーボネート、例えば式(Ⅲ)、及び任意にその他に使用されてもよいジフエノール、例えば式(N)のもの、の各場合に用いられるモル数を基にして0.1~6モル%の間の量で使用される。

加工中に改良された流動性を有する分枝鎖状の生成物は、少量の、好適には(使用したジフエノールを基にして)0.05~2モル%の間の、3官能性もしくはそれより多い官能性の化合物、特に3個もしくはそれより多いフエノール系ヒドロキ

4-ジヒドロキシフエニル)-プロパン、1,4-ビス-(4,4'-ジヒドロキシトリフエニルメチル)-ベンゼン及び3,3'-ビス-(4-ヒドロキシフエニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール並びに3,3'-ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシフエニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールである。

反応時間は2、3分ないし5、6時間の間であることができ、そして反応は一般に1~2時間後に終了する。

COCl_2 又は COBr_2 の必要量は、例えば式(Ⅲ)のオリゴカーボネート中及び例えば式(N)の任意に使用されてもよいジフエノール中のOH末端基の合計から計算され、各場合とも約10モル%~約50モル%の、好適には約10モル%~約30モル%の、過剰量が許される。

反応の終了時に、ポリカーボネート含有有機相

シル基を有する化合物、を加えることにより得られる。

3官能性もしくはそれより多い官能性の適当な化合物の例は、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(3-ヒドロキシフエニル)-ヘプト-2-エン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフエニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフエニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(3-ヒドロキシフエニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフエニル)-フエニルメタン、2,2-ビス-[4,4'-(4,4'-ジヒドロキシジフエニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフエニル-イソプロピル)-フエノール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフエノール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2-(4-ヒドロキシフエニル)-2-(2,

を水で電解質がなくなるまで洗浄し、そして濃縮する。コポリカーボネートを非溶媒、例えばアセトン、メタノール又は石油エーテル、を用いて沈殿させ、分別し、そして乾燥する方法により生成物を単離できる。しかしながら、一般に凝縮されたポリカーボネート溶液は好適には蒸発押出機に移されそして公知の方法で押し出される。

本発明に従うポリカーボネートの収率は事実上定量的である。本発明に従う方法により製造される高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの複素環式ポリカーボネート含有量は、希望する性質の型によるが約0.1~95、好適には約50~95、モル%の間であり、複素環式ポリカーボネート含有量が増大するにつれて融解粘度及びバイカット温度が増大しそして破壊時の伸びが減少する。複素環式芳香族ポリカーボネート含有量の比は分光的方法により測定できる。ジオール

Iの脂肪族プロトン対ジフェノールの芳香族プロトンの比が簡単な方法で測定できるNMR分光器が特に適している。

本発明に従うコポリカーボネートは、光拡散法により測定された10,000~200,000の、好適には20,000~60,000の、平均分子量Mw(重量平均)を有することができる。相対的溶液粘度 η 相対(100%のCH₂Cl₂中の0.5%溶液に対して25℃で測定された)は、1.1~2.0の間、好適には1.2~1.6の間、である。

本発明に従う複素環式-芳香族コポリカーボネートはそれらの非常に良好な機械的、熱的及び誘電的性質により特徴づけられており、透明であり、そして多くの化学的試薬に対して抵抗性がある。純粋な芳香族ポリカーボネートと比較しての利点は、それらの改良されたクリープ強度である。

本発明に従うコポリカーボネートの紫外線及びネートのポリカーボネート含有量中に不規則的に加えられたテトラクロロ-及びテトラブromo-ビスフェノールも、耐炎性を示す。

熱可塑性ポリエステル及び熱可塑性ポリカーボネートの化学で公知である加工助剤、例えば型抜き剤、を有効に使用することもできる。

本発明に従う生成物の改質用に、例えばカーボンブラック、ケイソウ土、カオリン、粘土、CaF₂、CaCO₃、酸化アルミニウム及び一般的グラスファイバーの如き物質及び無機顔料を各場合とも成形用組成物の総重量に関して2~40重量%の量で、充填材として及び核化剤として加えることもできる。

本発明に従う複素環式-芳香族ポリカーボネートは特に、種々の用途目的用の構成物質、例えば機械部品、自動車部品、住宅部品、容器及び電気部品、として使用される。それらは一般的成形方

加水分解に対する安定性は、ポリカーボネート用に一般的な安定剤、例えば置換されたベンストリアゾール及びベンゾフェノン、ホスファイト又はポリカルボジイミド、をポリカーボネートの製造中又は製造後に、高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの重量に関して、0.1~5重量%の量で加えることによりさらに改良できる。

耐炎性の生成物を希望するなら、各場合とも高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの重量に関して約5~15重量%の、熱可塑性ポリエステル及び熱可塑性ポリカーボネートの化学で公知の耐炎剤、例えば三酸化アンチモン、無水テトラブromoフタル酸、ヘキサブromoシクロデカン、テトラクロロ-もしくはテトラブromo-ビスフェノールA又はトリス-(2,3-ジクロロプロピル)-ホスフェート、をコポリカーボネートに混合することができる。本発明に従うポリカーボ

法により、例えば射出成形、押出し及び圧縮成形により、加工できる。さらに、例えば塩化メチレンの如き塩素化炭化水素中でのそれらの良好な溶解度を基にして、電気絶縁フィルム及び担体フィルムの両者として使用できるフィルムが製造方法により製造できる。

他の熱可塑性物、例えばABS、熱可塑性ポリエステル及び特にジフェノールを基にした他の熱可塑性ポリカーボネート、を本発明に従うコポリカーボネートの性質の型をさらに改変するために、本発明に従うポリカーボネートに希望する量で、好適には本発明に従うコポリカーボネート及び他の熱可塑性物の総重量に関して約50重量%までの量で、加えることもできる。

実施例

比較例1

この実施例のために、英国特許明細書1,079,686

の実施例 5 を繰返した。1.4.6 g (0.1 モル) の 1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトール、1a^{*} 及び 2.1.4 g (0.1 モル) のジフェニルカーボネートを 220°C において N₂ 下で融解した。1.8.8 g のフェノールを蒸留除去し、そして次に混合物を 1 mmHg 下でさらに 30 分間攪拌した。

生成したポリカーボネートは薄茶色で本質的に透明であつたが濃褐色の含有物も含有しており、そして手の圧力により破壊できた。溶液粘度 η 相対 (100 ml の CH₂Cl₂ 中の 0.5 g、25°C において) は 1.186 であつた (不溶性成分の分離後)。

比較例 2

比較例 1 を繰返したが、1.4.6 g (0.1 モル) の 1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - マンニトール、1b を反応させた。2 ~ 3 分後、すなわち理論的に計算された量のフェノールが蒸留される前に、灰褐色の物質が沈殿し、それは分解を伴わずに

質がなくなるまで洗浄した。次に溶液を蒸発させた。1.1 g の η 相対を有する 2.3 g の無色のポリカーボネートが得られた。しかしながら、IR 及び NMR 分光器による研究は、生成物が純粋なビスフェノール A ポリカーボネートであることを示した。

従つて、比較例 3 は複素環式ジオール I 及び芳香族ビスフェノールのコポリカーボネートは二相境界ホスゲン化方法により製造できないことを示している。

実施例 1

a) 2.200 の Mn を有する、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式 - 芳香族オリゴカーボネートの製造

2.920 g (20 モル) の 1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトール (式 1a)、4.708 g (22 モル) のジフェニルカーボネート及び 912

付開始 50-110/23112
蒸留除去できなかつた。生成物は透明ではなく、ほとんどの有機溶媒中に不溶性であり、そして非常にもろかつた。

従つて、比較例 1 及び 2 は、フラン - 3,6 - ジオール I のホモポリカーボネートは熱可塑性物質として適さないことを示した。

比較例 3

2.00 g (0.5 モル) の NaOH、2.28 g (0.1 モル) のビスフェノール A 及び 1.4.6 g (0.1 モル) の 1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトールを N₂ 下で 600 ml の水中に溶解させた。600 ml の CH₂Cl₂ を加えた後に、3.0 g (0.3 モル) のホスゲンを強く攪拌しながら通した。水相からビスフェノレートを除去した。3 ml の 3% 強度トリエチルアミン溶液を加え、そして次に混合物を 60 分間攪拌した。有機相を分離し、100 ml の 5% 強度りん酸と共に振り、そして蒸留水で電解

g (4 モル) の 2,2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) をスタラー、接触温度計、パツクトカラム及び蒸留ブリツジを備えた 20 l のケトル中に加えた。0.4 g のビスフェノール A の二ナトリウム塩を触媒として加えた。装置を真空にし、そして次に酸素を除去するために圧力を窒素で繰返し補充した。次に 100 mmHg の真空を適用し、そして混合物を攪拌しながら 180°C に加熱した。90 分後に、それを 200°C に加熱し、そしてさらに 90 分後に圧力を 15 mmHg に下げた。それにより 3.950 g (理論値の 95.5%) のフェノールが蒸留除去された。次に混合物をさらに 1 時間にわたつて 220°C 及び 0.9 mmHg において攪拌すると、蒸留除去されたフェノールの総量は 4.127 g (理論値の 97.8%) に高まつた。窒素により真空を解除した。生成物を攪拌されているケトルの底部の出口

弁を通して排出除去した。それは160℃以下で固化して、黄色がかつた透明なもろい樹脂となつた。OH数は52であつた(計算値:51)。

b) 83.3モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び16.7モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造

3300g(1.5モル)の前記のオリゴカーボネートを32LのCH₂Cl₂中に溶解させた。712gの45%強度NaOH及び30Lの蒸留水を加えた。4.5g(0.03モル)のp-ターシャリー-ブチルフェノールを鎖制限剤として加えた。297g(3モル)のホスゲンを20~25℃において30分間にわたつて攪拌しながら窒素雰囲気下で通した。この添加中、pH値はNaOHを同時に滴々添加することにより1.3に一定に保たれていた。ホスゲンの添加が終了したときに、5gのトリエ

フェニルカーボネートを実施例1a)の如くして、50mgのKOHを用いて、反応させた。この反応では、混合物を最初は100mmHg下で180℃に90分間保ち、そして次に200℃に60分間保つた。220℃及び20mmHgにおいてさらに1時間後に、それを220℃及び0.6mmHgにおいてさらに1時間攪拌した。蒸留物の量は3762g(理論値の100%)であつた。生成した生成物は105℃以下で固化して、透明のほとんど無色のもろい樹脂を与えた。

OH数は170であつた(理論値:171.2)。

b) 33.3モル%の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール及び66.7モル%のビスフェノールAからなる高分子量の複素環式-芳香族コポリカーボネートの製造

4905g(7.5モル)の上記のオリゴカーボネートを40LのCH₂Cl₂中に溶解させた。

チル-ベンジルアンモニウムクロライドの50mlのH₂O中溶液を加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。

有機相を分離し、2%強度りん酸で洗浄し、そして次に蒸留水で電解質がなくなるまで洗浄した。有機溶液を濃縮した。1.25の η 相対を有する透明な黄色がかつた顆粒が、蒸気押し機中で約250~270℃において押出すことにより得られた。

実施例2

a) 654のMnを有する、ジフェノールカーボネート末端基を有する複素環式-芳香族オリゴカーボネートの製造

1460g(10モル)の1,4;3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトール(式Ia)、4560g(20モル)の2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニル-プロパン及び4280g(20モル)のジ

3340gの45%強度NaOH及び40Lの蒸留水、225g(0.15モル)のp-ターシャリー-ブチルフェノール及び8g(0.025モル)のテトラブチル-アンモニウムブロマイドを加えた。1114g(11.25モル)のホスゲンを15~20℃において60分間にわたつて攪拌しながら窒素雰囲気下で通した。ホスゲンの添加が終つた時に、8mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。それを次に実施例1b)の如くして処理した。高分子量のコポリカーボネートは1.30の η 相対を有していた。下記の値が標準的様に対して測定された:

バイカットB:147°。

KC法(試験溶液F)により測定されたクリープ強度は600Vであつた(比較用:純粋なビスフェノールAポリカーボネート:250V)。

実施例3

60モル%の1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトール及び40モル%のビスフェノール A からなる高分子量の複素環式 - 芳香族コポリカーボネートの製造

3,300g (1.5モル) の実施例1a) からのオリゴカーボネートを40ℓのCH₂Cl₂中に溶解させた。3,780gの45%強度NaOH、1,596g (7モル) のビスフェノール A、40ℓの蒸留水1,275g (0.085モル) のp - ターシヤリー - ブチルフェノール及び161g (0.05モル) のテトラブチルアンモニウムブロマイドを加えた。1,262g (1,275モル) のホスゲンを20 ~ 25℃において60分間にわたって攪拌しながら窒素雰囲気下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、9mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。次にそれを実施例1b) の如く処理した。高分子量のコポリカ

留水及び1,125g (0.75モル) のp - ターシヤリー - ブチルフェノールを加えた。2,970g (30モル) のホスゲンを20 ~ 25℃において90分間にわたって攪拌しながら窒素雰囲気下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、20mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。それを次に実施例1b) の如く処理した。高分子量のコポリカーボネートは1.27のη相対を有していた。

下記の値が標準的棒に対して測定された：

バイカットB： 146°

切欠き衝撃強度： 20 kJ/m²

実施例5 ~ 11

他のオリゴカーボネートの製造を実施例5a ~ 11a 中に記す。縮合反応中の条件は実施例1a) と同じであつた。詳細を表1にまとめた。

上記のオリゴカーボネートの別の高分子量の複

ーボネートは1.27のη相対を有していた。下記の値が標準的棒に対して測定された：

バイカットB： 148℃

衝撃強度： 破壊されなかつた

耐久応力： 78.6 MPa

引張り強度： 60.3 MPa

破壊時の伸び： 17.1%

クリープ強度： > 600 V

実施例4

10モル%の1,4 ; 3,6 - ジアンヒドロ - D - グルシトール及び90モル%のビスフェノール A からなる高分子量の複素環式 - 芳香族コポリカーボネートの製造

550g (0.5モル) の実施例1a) からのオリゴカーボネートを40ℓのCH₂Cl₂中に溶解させた。8,890gの45%強度NaOH、5,016g (22モル) のビスフェノール A、40ℓの蒸

素環式 - 芳香族コポリカーボネートの製造を実施例5b ~ 11b 中に記す。

表 1

実施例	モノのジオール		モノのジフェノール		ジフェニル カーボネートの モノ数	重量%	触媒	軟化範囲	OH数		M _n
									実測値	計算値	
5a	4	1a	2	ビスフェノールA	5	0.05	Sb ₂ O ₃	115-125℃	9.7	9.58	1,168
6a	18	1a	2	ビスフェノールA	19	0.01	ブチルチタネート	155-165℃	33	31.4	3,576
7a	38	1a	2	ビスフェノールA	39	0.005	Ca アセテート	195-210℃	18	16	7,016
8a	4	1a	2	1,1-ビス-(4- -ヒドロキシフェ ニル)-シクロヘ キサン	5	0.0025	Na フェノレート	127-145℃	9.1	8.96	1,250
9a	4	1a	2	ビス-(4-ヒド ロキシフェニル) -スルフィド	5	0.0025	Na フェノレート	115-120℃	9.9	9.76	1,148
10a	4	1a	2	ジヒドロキシジ フェニル	5	0.005	ジブチル錫ジオキ シド	130-135℃	10.3	10.3	1,086
11a	4	1b	4	ビスフェノールA	6	0.005	ジナトリウムビス フェノレート	120-130℃	13.9	13.6	824

* 使用した反応混合物の総重量に関する

表2中に示されている量の適当なオリゴカーボネート5a~11aを3ℓのCH₂Cl₂中に溶解させた。40gのNaOH、3ℓの蒸留水及び300mgのp-ターシャリー-ブチルフェノールを加えた。20gのホスゲンを20℃において30分間にわたって攪拌しながら塩素雰囲気下で通した。ホスゲンの添加が終了したときに、1mlのトリエチルアミンを加え、そして次に混合物を60分間攪拌した。有機相を分離し、2%強度りん酸で洗浄し、次に蒸留水で電解質がなくなるまで洗浄した。有機相液を濃縮し、そして真空乾燥容器中で残渣から残留溶媒を除去した。生じた生成物はほとんど無色であり、透明であり、そして高い機械的強度を有していた。さらに詳細な事項を表2に示す。

表 2

実施例	g	使用した オリゴカーボネート		η _{相対}	ポリカーボネート モノ数 ジオール*	
		モノ数	ジオール		モノ数	ジオール
5b	1168	5a	1a	1.369	667	1a
6b	3576	6a	1a	1.372	90	1a
7b	7016	7a	1a	1.224	95	1a
8b	1250	8a	1a	1.261	667	1a
9b	1148	9a	1a	1.320	667	1a
10b	1086	10a	1a	1.282	667	1a
11b	824	11a	1b	1.215	50	1b

* 複素環式ジフェノール及び芳香族ジフェノールの総モノ量に基づく。

第1頁の続き

⑦発明者 ベアナー・ヌーベルトネ
ドイツ連邦共和国デー4150クレ
ーフエルト1 シャイブラーシュ
トラーセ95

⑧発明者 ハンス・ルードルフ
ドイツ連邦共和国デー4150クレ
ーフエルト・ハイドンシュトラ
ーセ9